

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-084381

(43)Date of publication of application : 13.05.1985

(51)Int.Cl.

C09K 11/61

G21K 4/00

(21)Application number : 58-193161

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO  
LTD

(22)Date of filing :

14.10.1983

(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) PHOSPHOR AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bivalent europium-activated alkaline earth metal halide phosphor giving instantaneous emission and stimulated emission, by mixing an alkaline earth metal, halogen and Eu in a specified wt. ratio and firing the mixture in a weakly reducing atmosphere.  
CONSTITUTION: Starting materials such as barium bromide, barium chloride, barium iodide, europium bromide, etc. for phosphor are mixed together in such a proportion as to satisfy stoichiometrically formula I (wherein MII is at least one alkaline earth metal selected from among Ba, Sr and Ca; X, X' are different from each other and each is at least one halogen selected from among Cl, Br and I;  $0.1 \leq a \leq 10$ ;  $0 < x \leq 0.2$ ). The mixture is fired at 500W1,300°C in a weakly reducing atmosphere (e.g. N2 gas contg. a small quantity of H2) to obtain a bivalent europium-activated alkaline earth metal halide of

$M^{II}X_a \cdot bM'X' \cdot cEu$  I

$M^{II}X_a \cdot bM'X' \cdot cEu$

formula II.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-84381

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月13日

C 09 K 11/61  
G 21 K 4/00

7215-4H  
6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑯ 発明の名称 螢光体およびその製造法

⑰ 特 願 昭58-193161

⑱ 出 願 昭58(1983)10月14日

⑲ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑲ 代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

明 細 書

1. 発明の名称

螢光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):



(ただし、 $M^{\square}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物螢光体。

2. 組成式(I)における $a$ が、 $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

3. 組成式(I)における $a$ が、 $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許

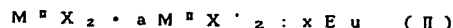
請求の範囲第2項記載の螢光体。

4. 組成式(I)における $X$ および $X'$ が、それぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

5. 組成式(I)における $M^{\square}$ がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

6. 組成式(I)における $x$ が、 $10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

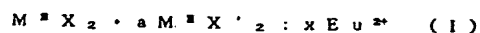
7. 化学量論的に組成式(II):



(ただし、 $M^{\square}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように螢光体原料配合

物を調製したのち、この混合物を弱還元性雰囲気中で500乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、 $M^{\text{II}}$ 、 $X$ 、 $X^{\text{I}}$ 、 $a$ および $x$ の定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体の製造法。

8. 組成式(I)における $a$ が、 $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

9. 組成式(I)における $a$ が、 $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

10. 組成式(I)における $X$ および $X^{\text{I}}$ が、それぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

11. 組成式(I)における $M^{\text{II}}$ がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の

光体の製造法。

12. 組成式(I)における $x$ が、 $10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

13. 蛍光体原料混合物の焼成を700乃至1000℃の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されているアルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体およびその製造法に関するものである。

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体( $M^{\text{II}}FX : Eu^{3+}$ 、ただし $M^{\text{II}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $X$ は弗素以外のハロゲンである)がよく知られている

。たとえば、特公昭51-28591号公報に開示されているように、この蛍光体はX線、電子線および紫外線などの放射線で励起すると390nm付近に発光極大を有する近紫外発光(瞬時発光)を示し、特にX線撮影などにおいて用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として有用であることが知られている。

さらに近年になって、上記二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、X線、電子線および紫外線などの放射線を照射したのち、可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は遅延発光を示すことが見出されている。このような理由により、たとえば特開昭55-12143号公報に開示されているように、この蛍光体は、蛍光体の遅延性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に注目されている。

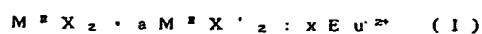
上述のように、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体の一種として、従

来より上記二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体が知られているが、本発明は、この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体とは別の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体およびその製造法を提供するものである。

すなわち、本発明は新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、上記目的を達成するために種々の研究を行なってきた。その結果、Ba、SrおよびCaの塩化物、臭化物およびヨウ化物からなるアルカリ土類金属ハロゲン化物群より選ばれる化合物二種以上(母体原料)とユーロピウム化合物(賦活剤原料)とをそれぞれ適当な割合で混合し、得られる混合物を弱還元性雰囲気中で500~1300℃の範囲の温度で焼成する場合には、瞬時発光並びに遅延発光を示す蛍光体を得られることを見出し、本発明に至ったのである。

すなわち、本発明の蛍光体は、組成式 (I) :



(ただし、 $M^{\frac{1}{2}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \approx X'$ であり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体である。

また、本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式 (II) :



(ただし、 $M^{\frac{1}{2}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \approx X'$ であり；そしてaは

$0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調整したのち、この混合物を真空雰囲気中で500乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

組成式 (I) で表わされる本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~1000nmの波長領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光を示す。

また、組成式 (I) で表わされる本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると、近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示す。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、たとえば、次に記載す

るような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1)  $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $CaBr_2$ 、 $BaI_2$ 、 $SrI_2$ および $CaI_2$ からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、

2) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロビウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のユーロビウム化合物、

を用意する。

ここで、上記1)の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化合物が用いられる。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム( $NH_4X$ ；ただし、XはCl、BrまたはIである)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属ハロゲン化合物、2)のユーロビウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式 (II) :



(ただし、 $M^{\frac{1}{2}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XおよびX'はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \approx X'$ であり；そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調整する。

本発明の蛍光体の製造法において、輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式 (II) における $M^{\frac{1}{2}}X_2$ と $M^{\frac{1}{2}}X'^{\frac{1}{2}}$ との割合を表わすa値は $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましいa値の範囲は $0.5 \leq a \leq 2.0$ である。同じく輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式 (II) におけるユーロビウムの賦活量を表わすx値は $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調整は、

i) 上記1)および2)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii) まず、上記1)の蛍光体原料を混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記2)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を加温下(好ましくは50~200℃)で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記2)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)および2)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、また上記iii)の方法の変法として、上記1)および2)の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥する方法を利用してよい。

上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法にお

いても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は500~1300℃の範囲が適当であり、好ましくは700~1000℃の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5~6時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上記2)の蛍光体原料として、ユーロビウムの価数が三価のユーロビウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記弱還元性の雰囲気によって三価のユーロビウムは二価のユーロビウムに還元される。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得

られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、 $M^{\text{II}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされるものである。

第1図は、上述の製造法に従って製造される本発明の蛍光体の一例である二価ユーロビウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体( $BaCl_2 \cdot BaBr_2 : Eu^{\text{II}}$ )のX線回折パターン[(a)]

を、塩化バリウム( $BaCl_2$ )、臭化バリウム( $BaBr_2$ )および公知の二価ユーロビウム賦活非化臭化バリウム蛍光体( $BaFBr : Eu^{\text{II}}$ )のX線回折パターン[それぞれ(b)、(c)および(d)]と比較して示すものである。第1図から、本発明の $BaCl_2 \cdot BaBr_2 : Eu^{\text{II}}$ 蛍光体の結晶構造は、蛍光体原料である $BaCl_2$ および $BaBr_2$ の結晶構造とは全く異なることが明らかである。また、上記本発明の蛍光体の結晶構造は、公知の $BaFBr : Eu^{\text{II}}$ 蛍光体の結晶構造とも異なるものであることも明らかである。なお、これらのX線回折パターンはいずれもCu、 $K\alpha_1$ で測定したものである。

このような結晶構造の相違は、本発明の他の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体についても同様であることが判明している。

本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~1000

nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光（発光のピーク波長：405nm前後）を示す。

第2図および第3図は、それぞれ本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光発光スペクトルを例示するものであり、上記BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光発光スペクトルである。

第2図から、BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体は、放射線照射後450~1000nmの波長領域の電磁波で励起すると輝光発光を示し、特に500~850nmの波長領域の電磁波で励起する時高輝度の輝光発光を示すことが明らかである。また第3図から、BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝光発光を示し、その輝光発光スペクトルのピークは約405nmであることがわかる。従って、この蛍光体を500~850nmの波長領域の電磁波で励起した場合には、輝光発光と励起光とを分離する

ことが容易であり、かつその輝光発光は高輝度となるものである。

以上、BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光発光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝光励起スペクトルおよび輝光発光スペクトルは、上記BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光発光スペクトルとほぼ同様であることが確認されている。

また、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると近紫外乃至青色領域に発光（瞬時発光）を示す。

第4図は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを例示するものであり、第4図において曲線1、2、3、4、5および6はそれぞれ、

- 1: BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の発光スペクトル
- 2: BaCl<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の発光スペクトル
- 3: BaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の発光スペクトル
- 4: BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の励起スペクトル
- 5: BaCl<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の励起スペクトル
- 6: BaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の励起スペクトル

である。第4図から、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示し、その発光スペクトルのピーク波長は蛍光体によってわずかに異なるとは言えるものの、405nm付近にあることがわかる。

なお、第5図は前記従来のM<sup>2+</sup>FX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の一例であるBaFBr:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の紫

外線励起の場合の瞬時発光スペクトル（曲線1）およびその励起スペクトル（曲線2）である。第4図と第5図との比較からも明らかなように、本発明の蛍光体の発光スペクトルおよび励起スペクトルは、いずれもその全体がM<sup>2+</sup>FX:Eu<sup>2+</sup>蛍光体の発光スペクトルおよび励起スペクトルよりも長波長側にシフトしている。

以上、三種類の蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその発光スペクトルおよび励起スペクトルは、上記三種類の蛍光体の発光スペクトルおよび励起スペクトルとほぼ同様であることが確認されている。また、本発明の蛍光体のX線および電子線励起の場合の瞬時発光スペクトルは、第4図に示される紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルとほぼ同様であることも確認されている。さらに、第3図と第4図の曲線1との比較から明らかなように、本発明

の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物の輝度発光スペクトルと同時発光スペクトルとはほぼ同じである。

第6図は、 $\text{BaCl}_2 \cdot a\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体における  $a$  値と輝度発光強度 [80KVp のX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (632.8nm) で励起した時の輝度発光強度] との関係を示すグラフである。第6図から明らかに、 $a$  値が  $0.1 \leq a \leq 10.0$  の範囲にある本発明の  $\text{BaCl}_2 \cdot a\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体のうちでも、 $a$  値が  $0.3 \leq a \leq 3.3$  の範囲にある蛍光体はより高輝度の輝度発光を示し、その中でも特に  $a$  値が  $0.5 \leq a \leq 2.0$  の範囲にある蛍光体はより一層高輝度の輝度発光を示す。

なお、 $\text{BaCl}_2 \cdot a\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体についての  $a$  値と同時発光強度との関係も第6図と同じような傾向にある。また、 $\text{BaCl}_2 \cdot a\text{BaBr}_2 : \text{Eu}^{2+}$  蛍光体以外の本発明の蛍光体についても、 $a$  値と輝度発光強度および同時発

光強度それぞれとの関係は第6図と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、あるいは放射線増感スクリーン用の蛍光体としても非常に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【実施例1】

臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.2g、塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 244.3g、および臭化ユーロビウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783gを蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 800mlに添加し、混合して水溶液とした。この水溶液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナル

ツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、粉末状の二価ユーロビウム賦活塩化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

#### 【実施例2】

実施例1において、臭化バリウムの代りにヨウ化バリウム ( $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 427.2gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロビウム賦活塩化ヨウ化バリウム蛍光体 ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaI}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

#### 【実施例3】

実施例1において、塩化バリウムの代りにヨウ化バリウム ( $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 427.2gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロビウ

ム賦活臭化ヨウ化バリウム蛍光体 ( $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaI}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

次に、実施例1～3で得られた各々の蛍光体を紫外線で励起した時の発光スペクトルおよびその励起スペクトルを測定した。得られた結果を第4図に示す。

上述のように第4図において、曲線1～6はそれぞれ、

- 1:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体 (実施例1) の発光スペクトル
- 2:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaI}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体 (実施例2) の発光スペクトル
- 3:  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaI}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体 (実施例3) の発光スペクトル
- 4:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体 (実施例1) の励起スペクトル
- 5:  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaI}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体 (実施例2) の励起スペクトル
- 6:  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaI}_2 : 0.001\text{Eu}^{2+}$  蛍光体 (実施例3) の励起スペクトル

を示す。

また、実施例1～3で得られた各々の蛍光体をX線で励起した時の瞬時発光の輝度を測定した。その結果を、従来のBaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の同一励起下における瞬時発光の輝度と比較して第1表に示す。

第1表

相対発光輝度	
実施例1	100
実施例2	260
実施例3	290

BaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>

蛍光体 100

さらに、実施例1で得られた蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザ光(波長632.8nm)で励起したとき

第2表

相対輝度発光輝度	
実施例1	700
実施例2	70
実施例3	70

BaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>

蛍光体 100

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の一例であるBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体のX線回折パターン[(a)]、並びにBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>および公知のBaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体のX線回折パターン[それぞれ(b)、(c)および(d)]を示す図である。

第2図および第3図はそれぞれ、本発明の二価

の輝度発光スペクトル、およびその輝度発光のピーク波長(約405nm)における輝度発光スペクトルを測定した。得られた結果を第3図と第2図に示す。

また、実施例1～3で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、780nmの光で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。その結果を従来のBaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の同一条件下において測定した輝度発光の輝度と比較して第2表に示す。

以下余白

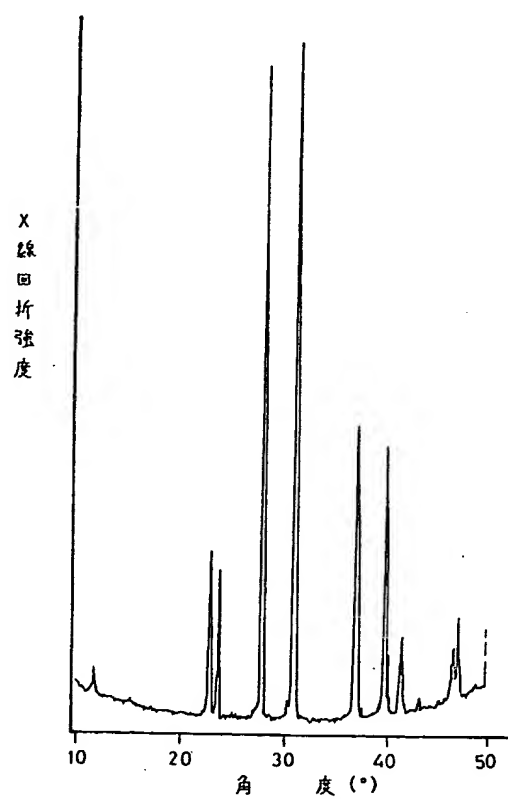
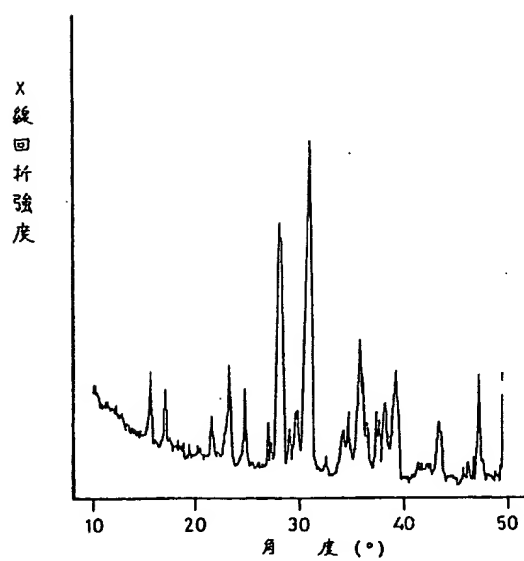
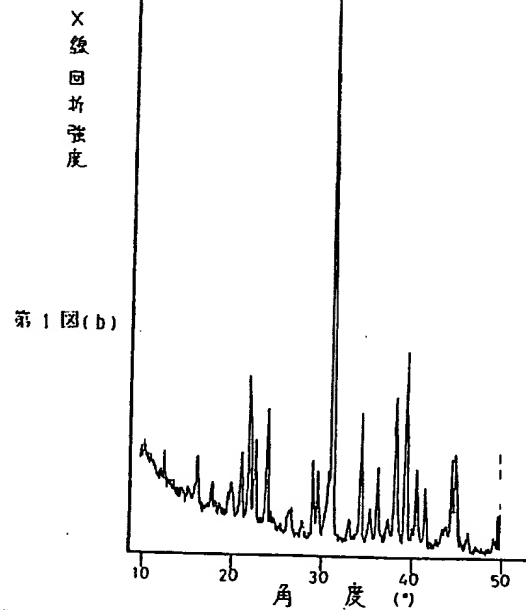
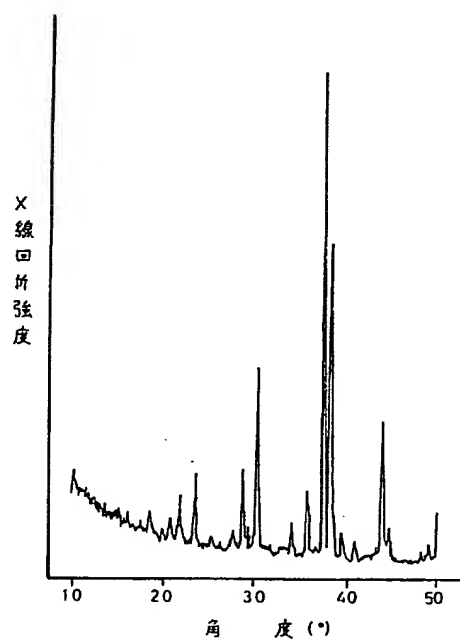
ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の一例であるBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の輝度発光スペクトルおよび輝度発光スペクトルである。

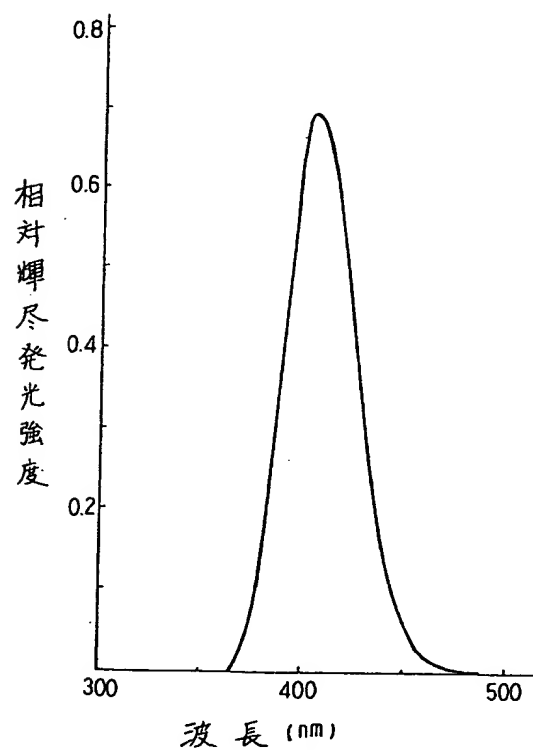
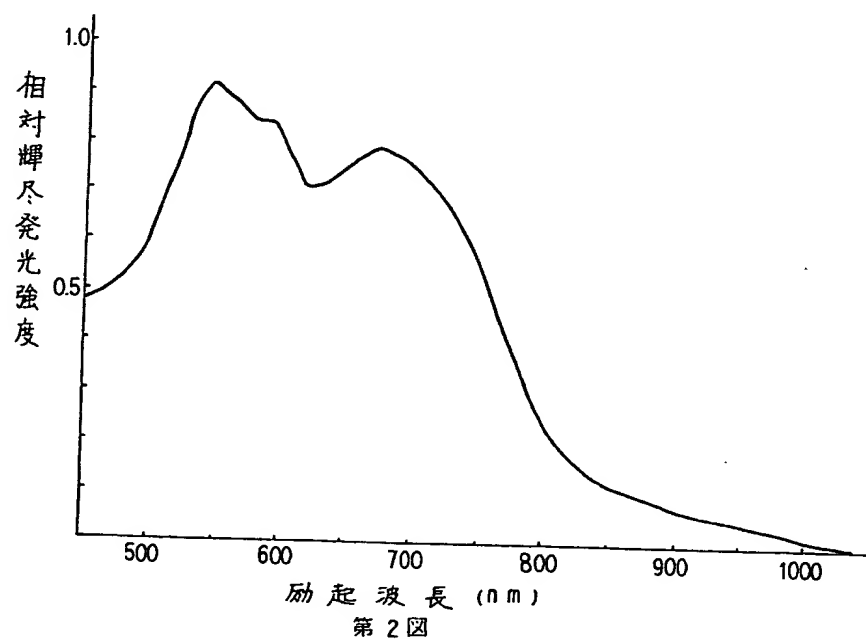
第4図は、本発明の二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の具体例であるBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体、BaCl<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体およびBaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の紫外線励起下における瞬時発光スペクトル(それぞれ曲線1、2および3)、およびそれらの励起スペクトル(それぞれ曲線4、5および6)である。

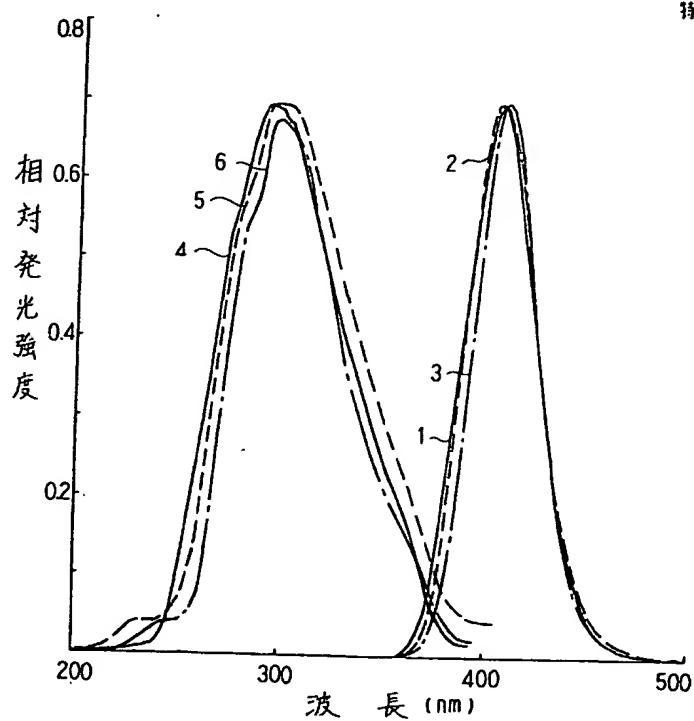
第5図は、公知のBaFBr:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体の紫外線励起下における瞬時発光スペクトル(曲線1)およびその励起スペクトル(曲線2)である。

第6図は、BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>2+</sup>蛍光体におけるa値と輝度発光強度との関係を示すグラフである。

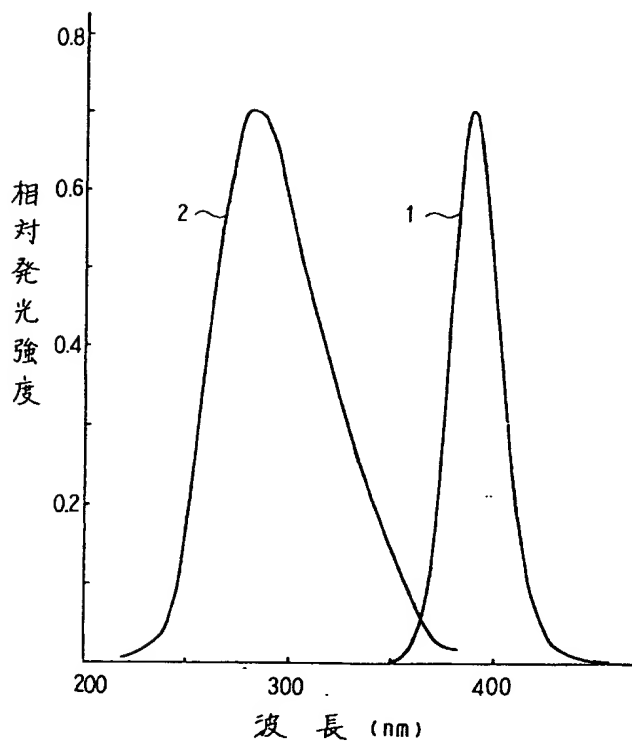




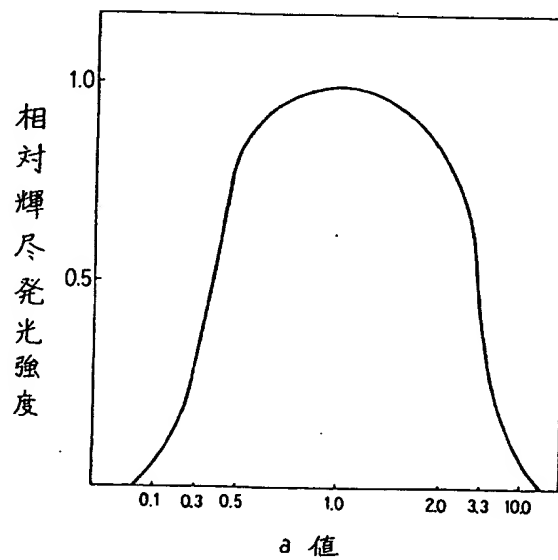




第4圖



第5圖



第6圖

手続補正書

昭和59年 3月 9日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第193161号

2. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階  
☎ (358)1798/8

氏 名 (7467) 弁理士 柳 川 泰 男

5. 補正命令の日付

(自 発)

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

8. 補正の内容

別紙の通り

特開昭60-84381(11)

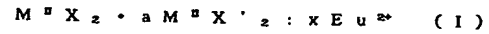
明細書の「特許請求の範囲」の欄

を下記の如く補正致します。

記

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I) :



(ただし、 $M^{\square}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体。

2. 組成式(I)における $a$ が、 $0.3 \leq a \leq$

3.3の範囲の数値であることを特徴とする特許

請求の範囲第1項記載の蛍光体。

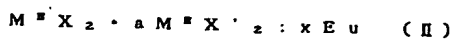
3. 組成式(I)における $a$ が、 $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光体。

4. 組成式(I)における $X$ および $X'$ が、それぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式(I)における $M^{\square}$ がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

6. 組成式(I)における $x$ が、 $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 化学量論的に組成式(II) :



(ただし、 $M^{\square}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり；そして $a$ は

$0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を還元性雰囲気中で500乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I) :



(ただし、 $M^{\square}$ 、 $X$ 、 $X'$ 、 $a$ および $x$ の定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体の製造法。

8. 組成式(II)における $a$ が、 $0.3 \leq a \leq 3.3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

9. 組成式(II)における $a$ が、 $0.5 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の蛍光体の製造法。

10. 組成式(II)における $X$ および $X'$ が、それぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の

昭和59年10月 4日

特許庁長官 志賀 学 殿

製造法。

11. 組成式(Ⅱ)における $M^{\#}$ がBaである  
ことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍  
光体の製造法。

12. 組成式(Ⅱ)における $x$ が、 $1.0^{-2} \leq x$   
 $\leq 1.0^{-4}$ の範囲の数値であることを特徴とする特  
許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

13. 蛍光体原料混合物の焼成を700乃至  
1000℃の範囲の温度で行なうことを特徴とす  
る特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

## 1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第193161号

## 2. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

## 4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階

〒(358)1798/9

氏 名 (7467) 弁理士 柳 川 泰 男

## 5. 補正命令の日付

(日 発)

## 6. 補正により増加する発明の数

な し

## 7. 補正の対象

図面

## 8. 補正の内容

出願時提出の図面のうち第6図をここに添付  
した第6図に差し換える。

方 式  
電 報

(西 村)

第 6 図

